



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



① Número de publicación: **2 364 914**

② Número de solicitud: 201000284

⑤ Int. Cl.:
B22F 1/00 (2006.01)
C01G 7/00 (2006.01)
B82Y 30/00 (2011.01)

⑫

SOLICITUD DE PATENTE

A1

② Fecha de presentación: **05.03.2010**

④ Fecha de publicación de la solicitud: **16.09.2011**

④ Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
16.09.2011

⑦ Solicitante/s: **Universidad de Cádiz
O.T.R.I. - c/ Benito Pérez Galdós, s/n
11002 Cádiz, ES**

⑦ Inventor/es: **Cubillana Aguilera, Laura;
Palacios Santander, José María;
Franco Romano, María;
Gil Montero, Almoraima;
Naranjo Rodríguez, Ignacio y
Hidalgo Hidalgo de Cisneros, José Luis**

⑦ Agente: **No consta**

⑤ Título: **Síntesis verde (ecológica) de sononopartículas de oro.**

⑤ Resumen:

Síntesis verde (ecológica) de sononopartículas de oro. Síntesis de nanopartículas mediante el empleo de ultrasonidos de alta potencia y que se denominarán sononopartículas.

Síntesis verde (ecológica) de sononopartículas de oro. Se reivindica un nuevo y rápido método de síntesis de sononopartículas de oro, partiendo de ácido tetracloroáurico o tetracloroaurato de sodio y utilizando citrato trisódico como agente reductor y estabilizador.

El método emplea únicamente reactivos químicos completamente respetuosos con el medio ambiente, de ahí que se considere una síntesis verde o ecológica.

También se reivindica en esta solicitud el uso de estas sononopartículas en la fabricación de sensores y biosensores amperométricos modificados.

ES 2 364 914 A1

DESCRIPCIÓN

Síntesis verde (ecológica) de sononanopartículas de oro.

5 **Sector de la técnica**

La presente invención describe:

- 1- La síntesis de nanopartículas mediante el empleo de ultrasonidos de alta potencia. Dichas nanopartículas se denominarán sononanopartículas.
- 2- Un método nuevo y rápido (cinco minutos y medio) de síntesis de sononanopartículas de oro mediante el empleo de ultrasonidos de alta potencia partiendo de ácido tetracloroáurico o tetracloroaurato de sodio, y utilizando citrato trisódico como agente reductor y estabilizador.
- 3- Un método de síntesis que emplea únicamente reactivos químicos completamente respetuosos con el medio ambiente. Por esta razón, puede considerarse una síntesis verde o ecológica.
- 4- El uso de estas sononanopartículas en la fabricación de sensores y biosensores amperométricos modificados.

Estado anterior a la técnica

Una nanopartícula es una partícula microscópica cuyo tamaño se mide en nanómetros y en la que al menos una de sus dimensiones es <100 nm. Sus propiedades están determinadas principalmente por el comportamiento de su superficie y se caracterizan por una relación superficie/volumen extremadamente alta en comparación con las propiedades del material masivo.

La novedad de nuestra síntesis se pone de manifiesto en cuatro aspectos principales:

Primero, la sencillez del proceso y del dispositivo experimental utilizado.

Segundo, El carácter ecológico de la síntesis debido no solo a la naturaleza de los reactivos utilizados, sino también a la reducción de las cantidades de precursor y de agente reductor/estabilizador que se requieren para dicha síntesis.

Tercero, La reducción drástica del tiempo necesario para realizar la síntesis.

Cuarto, La buena estabilidad en el tiempo de las sononanopartículas sintetizadas.

Debido a las inusuales propiedades ópticas, magnéticas, electrónicas y químicas que muestran las nanopartículas el uso de las mismas encuentra amplias aplicaciones en una gran diversidad de campos: biosensores, cosmética, recubrimientos, electrónica, catálisis, semiconductores, biomedicina, etc. Las nanopartículas pueden producirse utilizando diferentes métodos: radiación (Yeh, M.S.; Yang, Y.S.; Lee, Y.P.; Lee, H.F.; Yeh, Y.H.; Yeh, C.S. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 6851-6857), descomposición térmica (Kim, Y.H.; Lee, D.K.; Jo, B.G.; Jeong, J.H.; Kang, Y.S. *Colloids Surf. A* **2006**, *284-285*, 364-368) deposición de vapor (Ponce, A.A.; Klabunde, K.J. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2005**, *225*, 1-6), reducción en microemulsión (Haram, S.K.; Mahadeshwar, A.R.; Dixit, S.G. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 5868-5873), vía electroquímica (M. T. Reetz and W. Helbig, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 7401-7402), entre otros. No obstante, estas síntesis tienden a ser caras y lentas.

Un método alternativo es el uso de ultrasonidos. La sonosíntesis de nanopartículas está basada en la descomposición de una disolución donde se encuentran el precursor y los agentes reductor y/o estabilizante(s), mediante la irradiación con ultrasonidos. En general, el tratamiento ultrasónico inicia la cavitación acústica, produciéndose una enorme concentración de energía debido a la conversión de la energía cinética del movimiento del líquido en calor. Las altas presiones y temperaturas locales combinadas con un enfriamiento extraordinariamente rápido proveen de un medio único para realizar reacciones químicas en condiciones extremas. En estas condiciones los compuestos volátiles se descomponen rápidamente dando lugar a átomos metálicos, que en presencia del agente estabilizador se aglomeran dando lugar a las nanopartículas (K. S. Suslick, G. J. Price, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **1999**, *29*, 295).

Por otra parte, en la última década se ha realizado un gran esfuerzo por conseguir una química verde. Estos esfuerzos han estado encaminados a eliminar o al menos minimizar los residuos producidos por los procesos químicos y a implementar procesos sostenibles adoptando doce principios fundamentales recogidos en la bibliografía (Anastas, P. T.; Warner, J. C. *Green Chemistry: Theory and Practice*; Oxford University Press, Inc.: New York, 1998.). Desde una perspectiva de respeto al medioambiente, en la preparación de nanopartículas metálicas deben evaluarse tres aspectos principales: la elección del disolvente donde se realiza la síntesis, de un agente reductor no contaminante y, por último, de un agente estabilizador no tóxico. Los procedimientos de síntesis no considerados como verdes o ecológicos, que constituyen la mayor parte de los trabajos comunicados en la bibliografía, emplean el NaBH₄ (M. Brust, A. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin, R. Whyman, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 801-809) o la hidrazina (S. Tajammul

Hussain, M. Iqbal, M. Mazhar, *J. Nanopart. Res.*, **2009**, 11(6), 1383-1391) como agentes reductores, y tensioactivos o compuestos poliméricos como agentes estabilizantes, calificados como tóxicos, con el consiguiente perjuicio para el medio ambiente.

5 Finalmente, en lo que respecta a las posibles aplicaciones de las nanopartículas en el campo del electroanálisis, los electrodos Sonogel-Carbono patentados y desarrollados por nuestro grupo de investigación (J. L. Hidalgo-Hidalgo-de-Cisneros, M. M. Cordero-Rando, I. Naranjo-Rodríguez, E. Blanco-Ollero, L. Esquivias-Fedriani, Patente P200100556, España, 2001; M. M. Cordero-Rando, J. L. Hidalgo-Hidalgo de Cisneros, E. Blanco, I. Naranjo-Rodríguez, *Anal. Chem.*, **2002**, 74, 2423-2427), así como otros sensores amperométricos con base de carbono (pasta
10 de carbono) han demostrado ser unos excelentes soportes para diferentes tipos de modificantes (bentonita, zeolita, enzimas, tioureas, C-18, L-cisteína, β -ciclodextrina, polietilenglicol, hidrotalquita), con el fin de funcionalizarlos para diversas aplicaciones electroquímicas, fundamentalmente como sensores y biosensores amperométricos (M. Elisa Lozano-Chaves, J. M. Palacios-Santander, L. M. Cubillana-Aguilera, I. Naranjo-Rodríguez, J. L. Hidalgo-Hidalgo-de-Cisneros, *Sensors and Actuators B*, **2006**, 115, 575-583; M. El Kaoutit, I. Naranjo-Rodríguez, K. R. Tamsamani, M. Domínguez, J. L. Hidalgo-Hidalgo-de-Cisneros, *J. Sol-Gel Sci. Techn.*, **2008**, 45(2), 157-163; L. M. Cubillana-Aguilera, J. M. Palacios-Santander, O. L. Estévez-Hernández, I. Naranjo-Rodríguez, J. L. Hidalgo-Hidalgo-de-Cisneros, 1-Furoylthiourea Sonogel-Carbon-electrodes. Structural and electrochemical characterization, *Talanta*, submitted; O. Estévez-Hernández, J. L. Hidalgo-Hidalgo-de-Cisneros, E. Reguera, I. Naranjo Rodríguez, *Sensors and Actuators B*, **2007**, 120(2), 766-772; L. M. Cubillana-Aguilera, J. M. Palacios-Santander, I. Naranjo-Rodríguez, J. L. Hidalgo-Hidalgo-de-Cisneros, *J. Sol-Gel Sci. Techn.*, **2006**, 40(1), 55-64; H. El Bakouri, J. M. Palacios-Santander, L. Cubillana-Aguilera, A. Ouassini, I. Naranjo-Rodríguez, J. L. Hidalgo-Hidalgo de Cisneros, *Chemosphere*, **2005**, 60, 1565-1571; H. El Bouhouti, I. Naranjo-Rodríguez, J. L. Hidalgo-Hidalgo de Cisneros, M. ElKaoutit, K. R. Tamsamani, D. Bouchta, L. M. Cubillana Aguilera, *Talanta*, **2009**, 79, 22-26; N. Izaoumen, L. M. Cubillana-Aguilera, I. Naranjo-Rodríguez, J. L. Hidalgo-Hidalgo de Cisneros, D. Bouchta, K. R. Tamsamani, J. M. Palacios-Santander, *Talanta*, **2009**, 78, 370-376; M. M. Cordero-Rando, I. Naranjo-Rodríguez, J. M. Palacios-Santander, L. M. Cubillana-Aguilera, J. L. Hidalgo-Hidalgo-de-Cisneros, *Electroanalysis*, **2005**, 17(9), 806-814; B. Bailarín, M. M. Cordero-Rando, E. Blanco, J. L. Hidalgo-Hidalgo-de-Cisneros, R. Seeber, D. Tonelli, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **2003**, 68, 1420-1436).

30 Explicación de la invención

El objeto de esta nueva solicitud de patente lo constituye, en primer lugar, un método de síntesis de nanopartículas que emplea ultrasonidos de alta potencia. Las nanopartículas sintetizadas de este modo pasarán a denominarse sononanopartículas. En segundo lugar, un nuevo y rápido método de síntesis de sononanopartículas de oro en el que
35 se parte de ácido tetracloroáurico o tetratacloroaurato de sodio y se utiliza citrato trisódico como agente reductor y estabilizador.

Debido a que el método emplea únicamente reactivos químicos completamente respetuosos con el medio ambiente, puede considerarse una síntesis verde o ecológica.

40 Con esta solicitud también se reivindica el uso de las sononanopartículas obtenidas por el método descrito, para la fabricación de sensores y biosensores amperométricos modificados.

La novedad principal del procedimiento desarrollado consiste en la obtención de sononanopartículas de oro de
45 distribución regular, tamaño uniforme y forma esférica. Esta síntesis presenta las siguientes ventajas:

- ✓ A diferencia de las síntesis recogidas en la literatura hasta el momento, en nuestro caso no es necesario el empleo de los baños de ultrasonidos convencionales o montajes con ultrasonidos que requieren sistemas de generación de vacío, atmósferas inertes, trabajo a elevada temperatura, etc.
- 50 ✓ En la presente invención, se emplean ultrasonidos de alta potencia sin que se produzcan, en ningún caso, fenómenos de cavitación, descritos en otras síntesis (K. S. Suslick, G. J. Price, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **1999**, 29, 295-326; Towata Atsuya, Yasui Kyuichi, Tsujiuchi Toru, Kozuka Teruyuki, Iida Yasuo, Patente JP2008106315, Japón, 2008), y considerados indeseables debido a un exceso de energía no disipada y a la inclusión de burbujas de oxígeno en el medio a reducir.
- 55 ✓ La síntesis se realiza utilizando un agente reductor y estabilizador respetuoso con el medio ambiente, en medio acuoso y a temperatura ambiente. Por tanto, estas sustancias son completamente inocuas para los seres vivos y el medio ambiente, reciclables y económicas. Como ventaja adicional se consigue una eliminación de materiales y operaciones (lavados, tratamiento de residuos y reciclado). De este modo, la síntesis que aquí se presenta se considera como una síntesis verde o ecológica.
- 60 ✓ Aunque se emplea un generador de ultrasonidos de alta potencia, el valor de potencia máximo suministrado durante el proceso de síntesis siempre es inferior a los 25 W. Por tanto, el gasto energético requerido para llevar a cabo la síntesis aquí descrita es pequeño.
- 65 ✓ Además, el tiempo de síntesis es bastante reducido, siendo inferior a 6 min.

ES 2 364 914 A1

- ✓ Con respecto a las síntesis descritas en la literatura, se requiere una menor cantidad tanto de precursor como de agente reductor y/o estabilizador, reduciéndose de este modo el coste económico de la síntesis.
- ✓ Las sononanopartículas sintetizadas presentan un tamaño uniforme, mostrando una distribución de diámetros entre 5 y 17 nm. Además, el 90% de las nanopartículas presentan un diámetro entre 7 y 13 nm [Figura 1]. Todas las nanopartículas presentan forma esférica, tal y como puede observarse en la Figura 2.
- ✓ Las sononanopartículas muestran un tiempo de vida media de más de 30 días, el cual se encuentra dentro de los límites aceptados en la bibliografía.
- ✓ Con esta invención, se puede limitar con gran precisión la cantidad de sononanopartículas que se desea sintetizar, optimizando los recursos a un menor coste económico y temporal y a una menor producción de residuos.
- ✓ Las sononanopartículas sintetizadas siguiendo nuestro procedimiento pueden incorporarse fácilmente tanto dentro de un material base de electrodo (pasta de carbono, Sonogel-Carbono), como sobre su superficie. De este modo, pueden fabricarse sensores y biosensores amperométricos modificados con estas sononanopartículas de oro.

Breve descripción de las figuras

Figura 1

Se muestra una distribución de los tamaños de las sononanopartículas de oro obtenidas.

Figura 2

Micrografías obtenidas mediante Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), correspondientes a sononopartículas de oro producidas.

Modo de realización de la invención

Aparatos, materiales y reactivos

- ✓ La síntesis de las sononanopartículas se llevó a cabo mediante insonación con un generador de ultrasonidos de alta potencia (Misonix Inc., Farmingdale, NY), que opera a 20 kHz y está equipado con un cabezal de titanio de aproximadamente 1 cm (media pulgada) de diámetro. La potencia máxima de salida del instrumento es de 600 W, aunque en ningún momento, durante la síntesis, se llegan alcanzar potencias superiores a los 25 W.
- ✓ Para las medidas de espectrofotometría UV/Vis se empleó un espectrofotómetro JASCO V-550 (Easton, Maryland, USA).
- ✓ Para preparar las sononanopartículas de oro se utilizaron los siguiente reactivos:

Ácido tetracloroáurico (HAuCl_4) de la casa Acros

Tetracloroaurato de potasio (KAuCl_4) de la casa Sigma-Aldrich

Citrato trisódico dihidratado de la casa Merck.

Procedimiento de preparación de las sononanopartículas de oro

- a) 1.25 mL de disolución acuosa conteniendo HAuCl_4 o KAuCl_4 en el intervalo de concentraciones comprendido entre 0.25 mM y 1.5 mM, de color amarillo pálido, se colocan en un pesafiltro de vidrio protegido por una camisa de agua con el fin de dispersar la energía sobrante suministrada por la sonda de ultrasonidos. La disolución es insonada con un generador de ultrasonidos de alta potencia.
- b) Pasado un minuto y medio, se añaden 250 μL de una disolución acuosa conteniendo citrato trisódico en el intervalo de concentraciones comprendido entre 25 y 50 mM, el cual presenta una doble función: agente reductor del Au(III) a Au(0) y, al mismo tiempo, agente estabilizador de las sononanopartículas que evita la formación de agregados. A partir de este momento, se observan varios cambios de color en la disolución con el precursor y el agente reductor/estabilizador: de amarillo pálido a azul y, posteriormente, a rojo vino, lo que indica la formación de las sononanopartículas de oro.
- c) Transcurridos aproximadamente 5 minutos y medio de insonación se detiene el proceso y se mide el espectro de absorbancia UV/Vis, prestando especial atención a la longitud de onda situada en el intervalo 520-525 nm, a la cual aparece el máximo de absorbancia de las sononanopartículas de oro formadas.

Manera en que la invención es susceptible de aplicación industrial

Actualmente, la investigación científica encaminada hacia la síntesis y aplicación de nanopartículas presenta una elevada demanda debido a sus singulares propiedades con respecto al material masivo, siendo susceptible de aplicación industrial en multitud de campos. Estas aplicaciones pueden llevarse a cabo tanto mediante el empleo directo de las nanopartículas en sí, como para la fabricación de dispositivos adaptados a una amplia gama de muestras de interés de muy diverso tipo: biológico, agroalimentario, medioambiental, y un amplio etcétera.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

ES 2 364 914 A1

REIVINDICACIONES

5 1. Obtención de nanopartículas de oro que sintetizadas mediante la utilización de ultrasonidos de alta potencia se denominarán sononanopartículas.

2. Síntesis ecológica de sononanopartículas de oro, que comprende las siguientes etapas:

- 10 • Preparación de una disolución acuosa de oxoácidos u oxisales de oro en un rango de concentraciones comprendidas entre 0,25-1,5 mM
- Insonación de la disolución anterior con un generador de ultrasonidos de alta potencia, siendo ésta siempre inferior a 25 W.
- 15 • Adición de una disolución de citrato trisódico en el intervalo de 25-50 mM, como agente reductor de Au (III) a Au (0), que presenta un efecto sinérgico estabilizador de las sononanopartículas, en dicho rango de concentraciones, que evita la formación de agregados, lo que elimina la necesidad de adicionar agentes estabilizantes altamente contaminantes.

20 3. Método de síntesis ecológica de sononanopartículas de oro, según reivindicación 2, en el que el tiempo total de insonación es inferior a 6 minutos.

4. Método de síntesis ecológica de sononanopartículas de oro, según reivindicación 2 y 3, en el que dicha síntesis tiene lugar a presión y temperatura ambiente.

25 5. Sononanopartículas de oro, obtenidas según reivindicaciones 1-4, **caracterizadas** por presentar geometría esférica.

30 6. Sononanopartículas de oro, obtenidas según reivindicaciones 1-5, **caracterizadas** porque el diámetro de partícula está comprendido entre 7-13 nm, para un 90% de las mismas, siendo de geometría esférica.

7. Uso de las sononanopartículas sintetizadas, según reivindicaciones 1-6, para la construcción de nuevos sensores y biosensores amperométricos modificados.

35

40

45

50

55

60

65

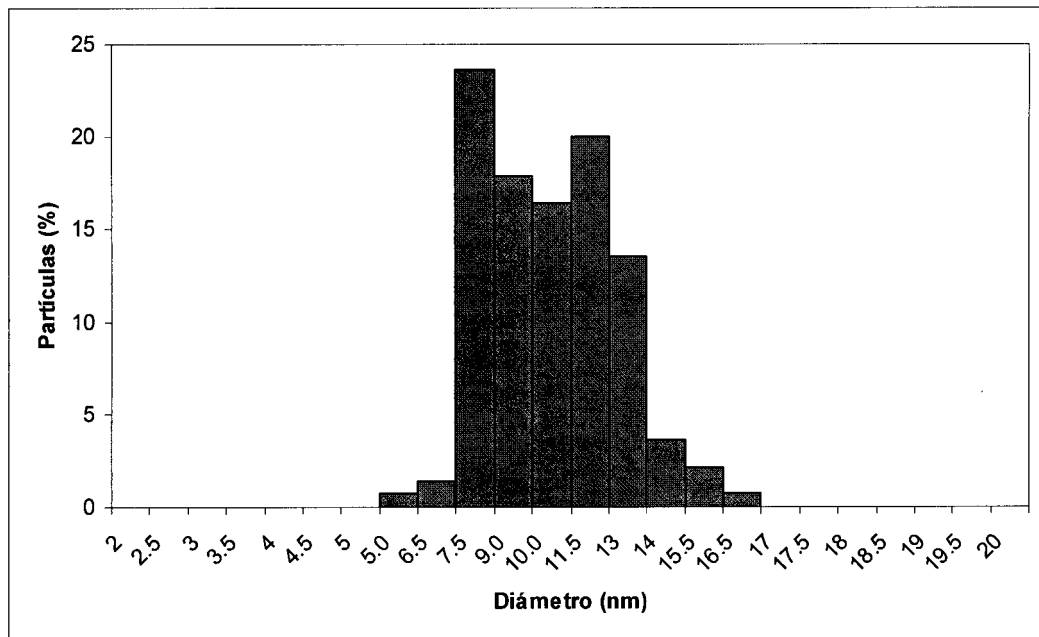


Figura 1

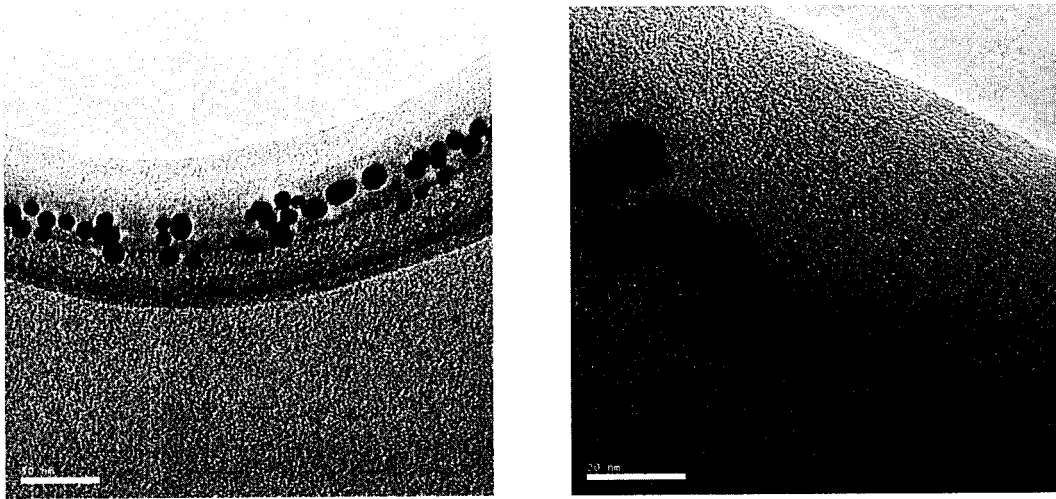


Figura 2



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 201000284

②② Fecha de presentación de la solicitud: 05.03.2010

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	SAKAI, T. et al. "Surfactant- and reducer-free synthesis of gold nanoparticles in aqueous solutions" Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 06.11.2008 [online] Vol. 347, páginas 18-26; apartados 1, 2.	1,5,6
A	RADZIUK, D. et al. "Sonochemical Design Engineered Gold- Silver Nanoparticles" J. Phys. Chem. C. 2008 Vol.112 páginas 2462-2468; apartados Introduction, Experimental.	1-7
A	PARK, J.E. et al. "Synthesis of multiple shapes of gold nanoparticles with controlled sizes in aqueous solution using ultrasound" Ultrasonics Sonochemistry 02.06.2005 [online] Vol.13, páginas 237-241; apartados 1, 2.	1-7
A	WEI, Y. et al. "Ultrasound-radiated synthesis of PAMAM-Au nanocomposites and its application on glucose biosensor" Ultrasonics Sonochemistry 02.07.2009 [online] Vol.17 páginas 17-20; todo el documento.	7

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
15.03.2011

Examinador
V. Balmaseda Valencia

Página
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

B22F1/00 (01.01.2006)

C01G7/00 (01.01.2006)

B82Y30/00 (01.01.2011)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

B22F, C01G, B82Y

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 15.03.2011

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 2-4	SI
	Reivindicaciones 1,5,6	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 2-4	SI
	Reivindicaciones 1,5,6	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	SAKAI, T. et al. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 06.11.2008 [online] Vol. 347, páginas 18-26.	

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El objeto de la presente invención es la obtención de nanopartículas de oro mediante la utilización de ultrasonidos de alta frecuencia, las nanopartículas resultantes y el uso de las mismas en la construcción de sensores.

El documento D01 divulga un procedimiento de obtención de nanopartículas de oro basado en el uso de ultrasonidos de alta frecuencia (950 KHZ), en el que las partículas resultantes son esféricas con un tamaño medio de 8nm para una concentración 0.01mM de AuCl₄⁻ (apartados 2, 3).

Así por tanto, las características técnicas recogidas en las reivindicaciones 1, 5 y 6 son conocidas del documento D01.

En consecuencia, que el objeto de dichas reivindicaciones carece de novedad y actividad inventiva (Artículos 6.1 y 8.1 de la L.P.)

La diferencia entre el objeto de las reivindicaciones 2, 3, 4 y 7 y el documento D01 radica en que dicho documento no divulga un procedimiento de obtención de nanopartículas de oro que comprenda la insonicación con un generador de ultrasonidos de alta potencia de una disolución acuosa de un oxoácido u oxisal de oro y, a continuación, la adición de una disolución de citrato trisódico en el intervalo de 25-50 mM, como agente reductor. Así como tampoco divulga el uso de las nanopartículas resultantes en biosensores amperométricos modificado, tal y como se recoge en dichas reivindicaciones. Además, no sería obvio para un experto en la materia dicho procedimiento a partir del documento citado.

En consecuencia, se considera que el objeto de las reivindicaciones 2, 3, 4 y 7 es nuevo e implica actividad inventiva conforme establecen los Artículos 6.1 y 8.1 de la L.P.